

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003760

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-062387  
Filing date: 05 March 2004 (05.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

08. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 3月 5日

出願番号  
Application Number: 特願2004-062387

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

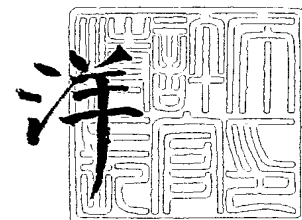
JP2004-062387

出願人  
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

2005年 4月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 J16011A1  
【提出日】 平成16年 3月 5日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08L101/00  
C08L 33/00  
C08L 67/00

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区登戸 3 8 1 6 番地 三菱レイヨン株式会社  
東京技術・情報センター内  
【氏名】 青木 秀夫

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区登戸 3 8 1 6 番地 三菱レイヨン株式会社  
東京技術・情報センター内  
【氏名】 伊藤 公一

【特許出願人】  
【識別番号】 000006035  
【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100064908  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】  
【識別番号】 100108578  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】  
【識別番号】 100089037  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】  
【識別番号】 100101465  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】  
【識別番号】 100094400  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】  
【識別番号】 100107836  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】  
【識別番号】 100108453  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 008707  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	特許請求の範囲	1
【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【包括委任状番号】	9706795	

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

ポリ乳酸系重合体 (A) と、  
メチルメタクリレート単量体単位を有するアクリル系重合体 (B) と、  
ゴム質重合体 (C) とを含有し、  
ポリ乳酸系重合体 (A) とアクリル系重合体 (B) との組成比が  $1/99 \sim 99/1$  (質量比) であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

**【請求項 2】**

ゴム質重合体 (C) が、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル (メタ) アクリレートゴムとを含有するポリオルガノシロキサン/アクリル系複合ゴムに、ビニル系単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

**【請求項 3】**

ゴム質重合体 (C) が、ポリアルキル (メタ) アクリレートゴムを含有するアクリル系ゴムに、ビニル系単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

**【請求項 4】**

ゴム質重合体 (C) が、ジエン系ゴムに、ビニル系単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

**【請求項 5】**

ビニル系単量体が、エポキシ基を有する単量体を含んでいることを特徴とする請求項 2 ないし 4 いずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

**【請求項 6】**

ゴム質重合体 (C) が、乳化重合法により得られたゴム質重合体 (C) を含むラテックスから、凝析剤として金属塩化合物を用いて回収されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

**【請求項 7】**

凝析剤が、アルカリ土類金属塩化合物であることを特徴とする請求項 6 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱可塑性樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ乳酸系重合体の透明性を生かしつつ、耐熱性と耐衝撃性が向上したポリ乳酸系重合体を含む熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニル等からなるプラスチック製品の使用量は、現在、膨大な量となっており、これらの廃棄物処理が環境問題の一つとしてクローズアップされてきている。すなわち、現状の廃棄物処理は、焼却処分や埋設処理であるが、例えば、ポリエチレン等を焼却処分すると、その燃焼カロリーが高いため、焼却炉を傷め寿命を縮める原因となる。また、ポリ塩化ビニル等を焼却処分すると、有害ガスが発生する。

一方、プラスチック製品を埋設処理するには土地も限られている。また、自然環境中に廃棄された場合、これらプラスチックは、化学的安定性が極めて高いため、微生物などによる分解がほとんど起こらず、ほぼ半永久的に残存することになる。そのため、景観を損なう原因や、海洋生物の生活環境を汚染するなどの問題を引き起こしている。

【0003】

このような状況もあり、最近では生分解性または自然環境下で分解するプラスチックが注目されてきている。生分解性プラスチックは、土壌中や水中で、加水分解や生分解により、徐々に崩壊・分解が進行し、最終的に微生物の作用により無害な分解物となることが知られている。現在、実用化が検討されている生分解性プラスチックは、天然素材系のバイオセルロースや澱粉主体のプラスチック、脂肪族ポリエステル、変性PVA（ポリビニルアルコール）、セルロースエステル化合物、デンプン変性体、およびこれらのブレンド体に大別される。これら生分解性プラスチックの内、加工性、コスト、機械特性、耐水性等の点で比較的バランスがとれていて、様々な用途に使いやすいものとしては、脂肪族ポリエステルが挙げられる。

【0004】

脂肪族ポリエステルとしては、例えば、微生物産出系重合体としてポリ（ヒドロキシ酪酸／吉草酸）が知られており、合成系重合体としてポリカプロラクトンや、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールの縮合体が知られており、そして、半合成系重合体としてポリ乳酸系重合体が知られている。

ポリ乳酸系重合体は、非石油系原料、さつまいも、トウモロコシなどの原料を使用して合成されていることから、石油資源を使用しない植物系由来のプラスチックとして注目されており、今まで石油系プラスチックを使用していた用途においてポリ乳酸系重合体へ置き換えの動きが盛んである。

【0005】

ポリ乳酸系重合体は、その透明性を生かし、フィルムやシート用途に主に使用されている。しかしながら、ポリ乳酸系重合体単体では耐熱性が低いことから、従来の透明ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどの石油系汎用プラスチックを代替することは困難であることが現状である。

また、成形加工性の改善を目的に、ポリ乳酸系重合体にアクリル系樹脂を添加する検討がなされている（特許文献1参照）。しかしながら、ポリ乳酸系重合体にアクリル系樹脂を添加した熱可塑性樹脂組成物においても、未だ十分な耐衝撃性は得られていない。

【特許文献1】特開2002-155207号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

よって、本発明の目的は、ポリ乳酸系重合体の透明性を生かしつつ、耐熱性と耐衝撃性

を兼ね備えた、ポリ乳酸系重合体を含む熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ポリ乳酸系重合体（A）と、メチルメタクリレート単量体単位を有するアクリル系重合体（B）と、ゴム質重合体（C）とを含有し、ポリ乳酸系重合体（A）とアクリル系重合体（B）との組成比が1/99～99/1（質量比）であることを特徴とするものである。

【0008】

ここで、ゴム質重合体（C）は、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートゴムとを含有するポリオルガノシロキサン／アクリル系複合ゴムに、ビニル系単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体であることが望ましい。

また、ゴム質重合体（C）は、ポリアルキル（メタ）アクリレートゴムを含有するアクリル系ゴムに、ビニル系単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体であることが望ましい。

また、ゴム質重合体（C）は、ジエン系ゴムに、ビニル系単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体であることが望ましい。

【0009】

また、グラフト重合されるビニル系単量体は、エポキシ基を有する単量体を含んでいることが望ましい。

また、ゴム質重合体（C）は、乳化重合法により得られたゴム質重合体（C）を含むラテックスから、凝析剤として金属塩化合物を用いて回収されたものであることが望ましい。

ここで、凝析剤は、アルカリ土類金属塩化合物であることが望ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ポリ乳酸系重合体（A）と、メチルメタクリレート単量体単位を有するアクリル系重合体（B）と、ゴム質重合体（C）とを含有するものであるので、ポリ乳酸系重合体の透明性を生かしつつ、耐熱性と耐衝撃性を兼ね備える。

【0011】

また、ゴム質重合体（C）が、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートゴムとを含有するポリオルガノシロキサン／アクリル系複合ゴムに、ビニル系単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体であれば、透明性、耐衝撃性がさらに向上し、成形性も向上する。

また、ゴム質重合体（C）が、ポリアルキル（メタ）アクリレートゴムを含有するアクリル系ゴムに、ビニル系単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体であれば、透明性、耐衝撃性がさらに向上し、成形性も向上する。

また、ゴム質重合体（C）が、ジエン系ゴムに、ビニル系単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体であれば、耐衝撃性がさらに向上し、成形性も向上する。

【0012】

また、グラフト重合されるビニル系単量体が、エポキシ基を有する単量体を含んでいれば、熱可塑性樹脂組成物の顔料着色性、耐熱変形性がさらに向上する。

また、ゴム質重合体（C）が、乳化重合法により得られたゴム質重合体（C）を含むラテックスから、凝析剤として金属塩化合物を用いて回収されたものであれば、ゴム質重合体（C）に含まれる官能基が失活することなく、ゴム質重合体（C）の分散性等、官能基に由来する性能を十分に保つことができる。

ここで、凝析剤が、アルカリ土類金属塩化合物であれば、水分や熱によるゴム質重合体マトリックス樹脂の分解等に起因する劣化が抑制され、熱可塑性樹脂組成物からなる成形品の耐湿熱性が向上し、リサイクル性が向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

<ポリ乳酸系重合体 (A)>

本発明におけるポリ乳酸系重合体 (A) としては、ポリ乳酸；乳酸と、これと共重合可能な他の成分との共重合体である乳酸コポリマー；もしくはこれらの混合物を用いることができる。

【0014】

ポリ乳酸は、従来公知の方法で合成することができる。すなわち、特開平 7-33861 号公報、特開昭 59-96123 号公報、高分子討論会予稿集 44 巻、3198-3199 頁に記載のような乳酸からの直接脱水縮合、または乳酸環状二量体ラクチドの開環重合によって合成することができる。

直接脱水縮合を行う場合、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、またはこれらの混合物のいずれの乳酸を用いてもよい。また、開環重合を行う場合においては、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、メソ-ラクチド、またはこれらの混合物のいずれのラクチドを用いてもよい。

【0015】

ラクチドの合成、精製および重合操作については、例えば、米国特許 4057537 号明細書、公開欧州特許出願第 261572 号明細書、Polymer Bulletin, 14, 491-495 (1985)、および Makromol Chem., 187, 1611-1628 (1986) 等の様々な文献に記載されている。

ポリ乳酸における L-乳酸単位および D-乳酸単位の構成モル比 (L/D) は、100/0~0/100 のいずれであってもよい。L/D は、好ましくは 100/0~60/40 であり、より好ましくは 100/0~80/20 である。

【0016】

乳酸コポリマーは、乳酸モノマーまたはラクチドと、これらと共重合可能な他の成分とが共重合したものである。このような他の成分としては、2 個以上のエステル結合形成性の官能基を持つジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等が挙げられる。

ジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。

【0017】

多価アルコールとしては、例えば、ビスフェノールにエチレンオキシドを付加反応させたものなどの芳香族多価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、グリセリン、ソルビタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族多価アルコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのエーテルグリコール等が挙げられる。

【0018】

ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸、その他特開平 6-184417 号公報に記載されているもの等が挙げられる。

ラクトンとしては、例えば、グリコリド、ε-カプロラクトングリコリド、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、δ-ブチロラクトン、β-または γ-ブチロラクトン、ピバロラクトン、δ-バレロラクトン等が挙げられる。

【0019】

乳酸コポリマーの生分解性は、コポリマーにおける乳酸単位の含量により影響される。このため、乳酸コポリマー中の乳酸単位の含量は、用いる共重合成分にもよるが、通常 50 モル% 以上であり、好ましくは 70 モル% 以上である。乳酸単位の含量や共重合成分によって、得られる製品の機械特性や生分解性を調節することが可能である。

【0020】



ポリ乳酸系重合体 (A) は、特に限定されないが、結晶性のもの場合、通常は融点が 60～200℃、質量平均分子量が 5 万～50 万、好ましくは 10 万～30 万程度のものである。

また、共重合体と同じ効果を得る目的で、ポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステルとを単にブレンドしてもよい。この場合において、他の脂肪族ポリエステルを構成するモノマーの含量や、ブレンド物に含まれるポリ乳酸含量等は、共重合体の場合と同様である。

ポリ乳酸系重合体 (A) としては、市販されているものを使用でき、例えば、三井化学株式会社のレイシア「H-100」、「H-400」、「H-100J」などが挙げられる。

#### 【0021】

<アクリル系重合体 (B)>

アクリル系重合体 (B) は、メチルメタクリレート単独重合体、あるいは、メチルメタクリレート 50 質量%以上、好ましくは 70 質量%以上と、メチルメタクリレートと共重合可能な他の単量体との共重合体である。

#### 【0022】

メチルメタクリレートと共重合可能な他の単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアルキルアクリレート；エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどの他のアルキルメタクリレートなどが挙げられる。

また、アクリル系重合体 (B) としては、メチルメタクリレートと共重合可能な他の単量体として、シクロヘキシルマレイミドやフェニルマレイミド、マレイン酸無水物、グルタル酸無水物などが共重合されているものを使用することもできる。

#### 【0023】

アクリル系重合体 (B) の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の懸濁重合、塊状重合、乳化重合法等の各種方法が適用される。

アクリル系重合体 (B) の分子量は、特に限定されるものではないが、質量平均分子量 6 万～30 万が好ましい。

#### 【0024】

アクリル系重合体 (B) としては、市販されているものが使用でき、例えば、三菱レイヨン株式会社のアクリペット「VH」、「MF」、「MD」、「UT-100」などが挙げられる。

また、フェニルマレイミドが共重合されているアクリル系重合体 (B) としては、例えば、三菱レイヨン株式会社の PMI レジン「P35S」「P60S」などが挙げられる。

#### 【0025】

<ゴム質重合体 (C)>

本発明におけるゴム質重合体 (C) としては、ゴム成分にビニル系単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体、熱可塑性エラストマーが挙げられる。

ここで、熱可塑性エラストマーとしては、例えば、塩素化ポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

#### 【0026】

グラフト共重合体に用いられるゴム成分としては、ポリブタジエン系ゴム、スチレン-ブタジエン系ゴムなどのジエン系ゴム、ポリアルキル (メタ) アクリレートゴムなどのアクリル系ゴム、ポリオルガノシロキサン系ゴム、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル (メタ) アクリレートゴムとを含有するポリオルガノシロキサン/アクリル系複合ゴム等が挙げられる。これらゴム成分の製造方法は、特に限定はされないが、乳化重合法が最適である。

グラフト重合に用いるビニル系単量体としては、特に限定されないが、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。

#### 【0027】

本発明におけるゴム質重合体 (C) としては、特に、衝撃強度発現性と光学的特性との

バランスの点で、(1) ポリオルガノシロキサンとポリアルキル(メタ)アクリレートゴムとを含有するポリオルガノシロキサン/アクリル系複合ゴムに、ビニル系単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体、(2) ポリアルキル(メタ)アクリレートゴムを含有するアクリル系ゴムに、ビニル系単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体、(3) ジエン系ゴムに、ビニル系単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体のいずれかが好ましい。

以下、(1) および(2)のグラフト共重合体について詳しく説明する。

#### 【0028】

(ポリオルガノシロキサン/アクリル系複合ゴムグラフト共重合体)

ポリオルガノシロキサンとポリアルキル(メタ)アクリレートゴムとを含有するポリオルガノシロキサン/アクリル系複合ゴムは、ポリオルガノシロキサン成分が1~99質量%、アルキル(メタ)アクリレートゴム成分が99~1質量%(両成分の合計量は100重量%)の範囲であることが好ましい。

#### 【0029】

ポリオルガノシロキサン/アクリル系複合ゴムの製造方法としては、特に限定はされないが、乳化重合によってまずポリオルガノシロキサンのラテックスを調製し、次にポリアルキル(メタ)アクリレートゴムを構成する単量体をポリオルガノシロキサンラテックスの粒子に含浸させてからこれを重合すること方法が好ましい。

#### 【0030】

ポリオルガノシロキサン成分は、オルガノシロキサンおよび架橋剤(CI)を用いて乳化重合により調製することができる。その際、さらにグラフト交叉剤(GI)を併用することもできる。

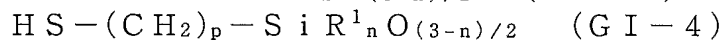
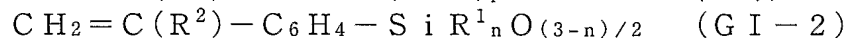
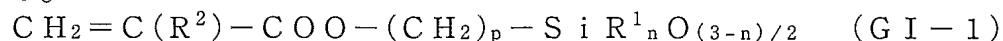
オルガノシロキサンとしては、3員環以上の各種の環状体が挙げられ、例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。中でも、好ましく用いられるのは3~6員環のものである。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いられる。オルガノシロキサンの使用量は、ポリオルガノシロキサン成分中、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上である。

#### 【0031】

架橋剤(CI)としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えば、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられる。特に、4官能性の架橋剤が好ましく、この中でもテトラエトキシシランが特に好ましい。架橋剤の使用量は、ポリオルガノシロキサン成分中、好ましくは0.1~30質量%である。

#### 【0032】

グラフト交叉剤(GI)としては、次式で表される単位を形成し得る化合物等が挙げられる。



(式中、 $\text{R}^1$  は、メチル基、エチル基、プロピル基、またはフェニル基であり、 $\text{R}^2$  は水素原子またはメチル基であり、 $n$  は0、1または2であり、 $p$  は1~6の数を示す。)

上記式(GI-1)の単位を形成し得る(メタ)アクリロイルオキシシロキサンは、グラフト効率がいたため有効なグラフト鎖を形成することが可能であり、耐衝撃性発現の点で有利である。

#### 【0033】

上記式 (G I - 1) の単位を形成し得る化合物としては、メタクリロイルオキシシロキサンが特に好ましい。メタクリロイルオキシシロキサンの具体例としては、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。

#### 【0034】

上記式 (G I - 2) の単位を形成し得る化合物としては、ビニルシロキサンが挙げられ、具体例としては、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンが挙げられる。

上記式 (G I - 3) の単位を形成し得る化合物としては、p-ビニルフェニルジメトキシメチルシランが挙げられる。

上記式 (G I - 4) の単位を形成し得る化合物としては、 $\gamma$ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。

グラフト交叉剤の使用量は、ポリオルガノシロキサン成分中、好ましくは 0 ~ 10 質量%であり、より好ましくは 0.5 ~ 5 質量%である。

#### 【0035】

ポリオルガノシロキサン成分のラテックスの製造は、例えば、米国特許第 2, 891, 920 号公報、米国特許第 3, 294, 725 号公報等に記載された方法を用いることができる。本発明においては、例えば、オルガノシロキサン、架橋剤 (C I) および所望によりグラフト交叉剤 (G I) の混合溶液を、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸等のスルホン酸系乳化剤の存在下で、例えばホモジナイザー等を用いて水と剪断混合する方法により製造することが好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸はオルガノシロキサンの乳化剤として作用すると同時に重合開始剤ともなるので好適である。この際、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルスルホン酸金属塩等を併用するとグラフト重合を行う際にポリマーを安定に維持するのに効果があるので好ましい。

#### 【0036】

ポリアルキル (メタ) アクリレートゴム成分は、アルキル (メタ) アクリレート、架橋剤 (C II) およびグラフト交叉剤 (G II) を用いて合成することができる。

アルキル (メタ) アクリレートとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート；ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレート等が挙げられ、特にn-ブチルアクリレートが好ましい。

#### 【0037】

架橋剤 (C II) としては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

グラフト交叉剤 (G II) としては、例えば、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。アリルメタクリレートは架橋剤として用いることもできる。これら架橋剤並びにグラフト交叉剤は単独であるいは2種以上併用して用いられる。これら架橋剤およびグラフト交叉剤の合計の使用量は、ポリアルキル (メタ) アクリレートゴム成分中、好ましくは 0.1 ~ 20 質量%である。

#### 【0038】

ポリアルキル (メタ) アクリレートゴム成分の製造は、例えば以下のようにして行われる。

水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリの水溶液の添加により中和されたポリオルガノシロキサン成分のラテックス中へ、上記アルキル (メタ) アクリレート、架橋剤 (C II) およびグラフト交叉剤 (G II) を添加し、ポリオルガノシロキ

サン粒子へ含浸させた後、通常ラジカル重合開始剤を作用させて行う。重合の進行と共にポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分との複合ゴムのラテックスが得られる。

このようにして乳化重合により製造されたポリオルガノシロキサン／アクリル系複合ゴムは、ビニル系単量体とグラフト共重合可能である。

#### 【0039】

ポリオルガノシロキサン／アクリル系複合ゴムは、トルエンにより90℃で4時間抽出して測定したゲル含量が80質量%以上であることが好ましい。

本発明においては、この複合ゴムとして、ポリオルガノシロキサングムの主骨格がジメチルシロキサンの繰り返し単位を有し、ポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分の主骨格がn-ブチルアクリレートの繰り返し単位を有する複合ゴムが好ましく用いられる。

#### 【0040】

以上説明したポリオルガノシロキサン／アクリル系複合ゴムの存在下に、1種または2種以上のビニル系単量体をグラフト重合させることにより、ポリオルガノシロキサン／アクリル系複合ゴムとグラフト部から成るポリオルガノシロキサン／アクリル系複合ゴムグラフト共重合体を得ることができる。

グラフト部を構成するビニル系単量体は、特に制限されない。その具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等の各種のビニル系単量体が挙げられる。これらビニル系単量体は、1種を単独でまたは2種以上を併用して用いることができる。

#### 【0041】

（アクリル系ゴムグラフト共重合体）

ポリアルキル（メタ）アクリレートゴムを含有するアクリル系ゴムは、（メタ）アクリレート系単量体またはそれを主成分とするの混合物を重合して得られたアクリル系ゴムである。

（メタ）アクリル系単量体としては、特に制限されないが、通常、（メタ）アクリレートが使用される。その具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、トリデシルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、メトキシトリプロピレングリコールアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を併用して用いることができる。

#### 【0042】

アクリル系ゴムは0℃以下のガラス転移温度をもつ重合体であることが耐衝撃発現性の面で好ましいことから、（メタ）アクリル系単量体としては、特にn-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、トリデシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート等のアルキル（メタ）アクリレートが好ましい。また、室温付近において結晶性を有する（メタ）アクリレート〔例えば、ステアリルメタクリレート等〕を用いる場合は、これを溶解する単量体と混合して使用するとよい。

#### 【0043】

アクリル系ゴムは、単量体の1種または2種以上を単に重合させて得た（共）重合体であってもよいが、特に、低温衝撃強度においてさらに高い物性を発現させる複合ゴムであることが好ましい。

複合ゴムの好適な例としては、分岐側鎖をもつアルコールまたは炭素数が13以上のアルキル基を有するアルコールの（メタ）アクリル酸エステル、あるいは、ヒドロキシ基

、メトキシ基またはエトキシ基を含有する（メタ）アクリル酸エステル少なくとも1種に由来する単位を含むアクリルゴム（AR1）成分と、*n*-ブチルアクリレートに由来する単位を含むアクリルゴム（AR2）成分とを主成分とする複合ゴムであり、アクリルゴム（AR1）成分由来のガラス転移温度（ $T_g1$ ）が、アクリルゴム（AR2）成分由来のガラス転移温度（ $T_g2$ ）よりも低いものが挙げられる。このような複合ゴムは、単純な共重合タイプのゴムに比べて、より高い低温耐衝撃性を付与することが可能である。

#### 【0044】

アクリルゴム（AR1）成分を構成する（メタ）アクリル酸エステルとしては、特に、2-エチルヘキシルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、メトキシトリプロピレングリコールアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、トリデシルメタクリレート、トリデシルアクリレート、ステアシルメタクリレート、ステアシルアクリレートが好ましい。

また、複合ゴムは、通常はアクリルゴム（AR1）成分5～95質量%とアクリルゴム（AR2）成分95～5質量%とを含み、好ましくはアクリルゴム（AR1）成分10～90質量%とアクリルゴム（AR2）成分90～10質量%とを含み、さらに好ましくはアクリルゴム（AR1）成分10～80質量%とアクリルゴム（AR2）成分90～20質量%とを含む。これら範囲は、共重合タイプのゴムに対する優位性の点で意義がある。

#### 【0045】

アクリル系ゴムを得るために用いる単量体は、通常は、分子中に2個以上の不飽和結合を有する単量体を含み、その含有量は2質量%以下が好ましく、1.5質量%以下がより好ましい。分子中に2個以上の不飽和結合を有する単量体は、架橋剤またはグラフト交叉剤として機能する。架橋剤としては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、多官能メタクリル基変性シリコン等が挙げられる。グラフト交叉剤としては、例えば、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。アリルメタクリレートは、架橋剤として用いることもできる。これら架橋剤およびグラフト交叉剤は、単独でまたは2種以上を併用して用いることができる。

また、複合ゴムをアクリル系ゴムとして用いる場合、アクリルゴム（AR1）成分およびアクリルゴム（AR2）成分に対する架橋剤またはグラフト交叉剤の使用量は、夫々の成分に対する使用量（質量%）を基準として、（AR1）成分よりも（AR2）成分に対する使用する量の方が多いたことが好ましい。

#### 【0046】

アクリル系ゴムは、10℃以下にガラス転移温度を2つ以上有してもよい。その場合には、アクリルゴム（AR1）成分由来のガラス転移温度（ $T_g1$ ）が、アクリルゴム（AR2）成分由来のガラス転移温度（ $T_g2$ ）よりも低いことが好ましい。ガラス転移温度がこのような条件を満たす場合、得られるグラフト共重合体（ゴム質重合体（C））がより高い耐衝撃性を発現する。このことは、複合ゴムであるとの特徴でもあり、単純な共重合体とは異なる点でもある。

#### 【0047】

ここで、アクリル系ゴムのガラス転移温度は、動的機械的特性解析装置（以下「DMA」という）による $T_{\tan\delta}$ の転移点として測定される。一般に、単量体から得られた重合体は固有のガラス転移温度を持ち、単独（単一成分または複数成分のランダム共重合体）では一つの転移点が観測されるが、複数成分の混合物、あるいは複合化された重合体では、夫々に固有の転移点が観測される。例えば、2成分からなる場合、測定により2つの転移点が観測される。DMAにより測定される $T_{\tan\delta}$ 曲線では、2つのピークが観測される。組成比に偏りがある場合や転移温度が近い場合には、夫々のピークが接近する場合があります、ショルダー部分を持つピークとして観測される場合があるが、単独成分の場合に見られる単純な1ピークの曲線とは異なるので判別可能である。

#### 【0048】

(メタ) アクリル系単量体と他の単量体の混合物を共重合させる場合、他の単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、メタクリル酸変性シリコーン、フッ素含有ビニル化合物等の各種のビニル系単量体を共重合成分として含んでいてもよい。他の単量体の使用量は、30質量%以下が好ましい。

アクリル系ゴムを製造する際には、乳化剤または分散安定剤として、アニオン性、非イオン性、カチオン性など、従来より知られる各種の界面活性剤を使用できる。また必要に応じて、2種以上の界面活性剤を混合して用いることもできる。

#### 【0049】

以上説明したアクリル系ゴムの存在下に、1種または2種以上のビニル系単量体をグラフト重合させることにより、アクリル系ゴムとグラフト部から成るアクリル系ゴムグラフト共重合体を得ることができる。

グラフト部を構成するビニル系単量体は、特に制限されない。その具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等の各種のビニル系単量体が挙げられる。これらビニル系単量体は、1種を単独でまたは2種以上を併用して用いることができる。

#### 【0050】

ビニル系単量体は、耐衝撃性、耐熱性の点から、分子中に2個以上の不飽和結合を有するビニル系単量体を含むことが好ましい。その具体例としては、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、多官能メタクリル基変性シリコーン等、架橋剤として機能する単量体；アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等、架橋剤および/またはグラフト交叉剤として機能する単量体などが挙げられる。これら単量体の使用量は20質量%以下であることが好ましい。

#### 【0051】

グラフト部は、1段、もしくは多段重合により製造することができる。グラフト共重合体（ゴム質重合体（C））のマトリクス中での分散性、界面強度等をどのように設定したいかにもよるが、グラフト部を多段化することにより、耐衝撃性を向上させる効果がある。例えば、グラフト部がグリシジルメタクリレートのような反応性単量体単位を含む場合は、グリシジルメタクリレートの反応性を保持しつつ、分散性等を良好に保つ方法として、多段重合により製造することは有効な手段である。ただし、いたずらに多段化することは製造工程が増加し、生産性が低下するので、必要以上に増加することは好ましくない。したがって、その重合は5段以下が好ましく、3段以下がより好ましい。

#### 【0052】

グラフト部を製造するための重合方法としては、一般的な滴下重合を用いることができる。アクリル系ゴムの1段目を乳化剤非存在下で製造した場合には、アクリル系ゴムの存在下に、グラフト部を構成する成分を一括で仕込み、その後触媒を添加して重合する方法がよい。この方法によれば、粉体回収時に、凝集粒子が融着しにくくなる。また、多段重合の場合、2段目以降は一括で仕込んで、滴下で仕込んで構わない。

#### 【0053】

グラフト共重合体におけるアクリル系ゴムとグラフト部の比率は、両者の合計100質量部を基準として、アクリル系ゴムの量が80～99質量部であることが好ましく、80～95質量部であることがより好ましく、80～90質量部であることが特に好ましい。グラフト部の量が1質量部以上であれば、得られるグラフト共重合体の熱可塑性樹脂組成物中での分散性が良好となり、熱可塑性樹脂組成物の加工性が向上する。一方、グラフト部の量が20質量部以下であれば、グラフト共重合体の衝撃強度発現性が向上する。

## 【0054】

さらに、本発明では、アクリル系ゴムおよび／またはグラフト部に、エポキシ基、ヒドロキシル基およびイソボロニル基からなる群より選ばれる官能基を含有するビニル系単量体に由来する1種あるいは2種以上の単量体単位を含むことが好ましく、エポキシ基を有する単量体に由来する単位を含んでいることがより好ましい。これにより、もとより良好である顔料着色性や耐熱変形性といった物性を、これらを含まない場合に比較してさらに向上させる効果が認められる。したがって、要求物性に応じてこれらの官能基を導入することができる。この官能基を含有するビニル系単量体に由来する単位の含有量は、対象とするマトリクス樹脂に応じて最適量は異なるが、耐衝撃性の点から、アクリル系ゴムまたはグラフト部中、50質量%以下が好ましい。また、顔料着色性や耐熱変形性の点から、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましい。

## 【0055】

アクリル系ゴムグラフト共重合体は、通常、ラテックスとして得られる。本発明においては、このラテックスとして得たグラフト共重合体を、噴霧回収、または酸、塩等の凝析剤による湿式凝固により、粉体または顆粒として回収することが好ましい。ただし、官能基を含む場合には、酸による湿式凝固は好ましくない。酸を用いた場合には、官能基を失活、あるいは悪影響を及ぼす場合があるからである。また、塩類を用いた湿式凝固を行う場合は、アルカリ土類金属塩、例えば酢酸カルシウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム等を用いることが好ましい。アルカリ土類金属を用いれば、水分および熱によるマトリクス樹脂の分解等の劣化を極力抑制することができる。マトリクス樹脂の劣化が抑制できれば、熱可塑性樹脂組成物からなる成形品の耐湿熱性が向上する。耐湿熱性は、成形品の衝撃強度発現性に影響し、成形品のリサイクル性に大きな影響を与える。

## 【0056】

さらに、リサイクル性を考慮した回収法としては、凝析剤用の塩類そのものを含まない噴霧回収法が有効である。噴霧回収する際には、グラフト共重合体以外に、フィラー類、あるいはその他の重合体を同時に共噴霧し、両者が合わさった粉体として回収することができる。共噴霧するものの種類を選ぶことにより、粉体性状のより好ましい取り扱い性を実現することもできる。共噴霧する成分としては、本明細書中に記述されるカルシウム成分をはじめ、シリカ、硬質ビニル系共重合体等が挙げられる。

## 【0057】

## &lt;熱可塑性樹脂組成物&gt;

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、少なくとも、ポリ乳酸系重合体(A)と、アクリル系重合体(B)と、ゴム質重合体(C)とを含有するものである。

## 【0058】

ポリ乳酸系重合体(A)とアクリル系重合体(B)との組成比は、1/99～99/1(質量比)であり、好ましくは5/95～95/5(質量比)である。ポリ乳酸系重合体(A)の量が少なすぎると、環境に負荷の低減効果が少なく、アクリル系重合体(B)の量が少なすぎると、耐熱性の向上効果が小さくなる。

ゴム質重合体(C)の配合量は特に制限されないが、通常、ポリ乳酸系重合体(A)およびアクリル系重合体(B)の合計100質量部に対して1～50質量部が好ましく、1～30質量部がより好ましい。

## 【0059】

## (他の成分)

本発明の熱可塑性樹脂組成物に難燃性能が必要な場合は、難燃剤を添加できる。特に、ハロゲン系難燃剤、リン酸系難燃剤、シリコン系難燃剤は、所期の目的とする耐衝撃性等を損なうことなく、高い難燃性を発現することができるので好ましい。このような難燃剤としては、例えば、ハロゲン含有化合物、リン酸系化合物、シリコン系化合物、ハロゲン含有有機金属塩系化合物等が挙げられる。

難燃剤の具体例としては、リン酸エステル化合物、亜リン酸エステル化合物、縮合リン酸エステル化合物等のリン酸系化合物；水酸化アルミニウム；三酸化アンチモン、五酸化

アンチモン等の酸アンチモン系化合物；含ハロゲンリン酸エステル化合物、含ハロゲン縮合リン酸エステル化合物、塩素化パラフィン、臭素化芳香族トリアジン、臭素化フェニルアルキルエーテル等の臭素化芳香族化合物等のハロゲン含有化合物；スルホンあるいは硫酸塩系化合物；エポキシ系反応型難燃剤；等が挙げられる。

#### 【0060】

本発明の熱可塑性樹脂組成物を調製する場合は、その物性を損なわない限りにおいて、熱可塑性樹脂のコンパウンド時、混練時、成形時等の所望の段階で、従来より知られる各種の安定剤、充填剤等を添加できる。

#### 【0061】

安定剤としては、金属系安定剤およびその他の安定剤が挙げられる。

金属系安定剤としては、例えば、三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜硫酸鉛、ケイ酸鉛等の鉛系安定剤；カリウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、鉛等の金属と、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、ベヘン酸等の脂肪酸から誘導される金属石けん系安定剤；アルキル基、エステル基等と、脂肪酸塩、マレイン酸塩、含硫化物等とから誘導される有機スズ系安定剤；Ba-Zn系、Ca-Zn系、Ba-Ca-Sn系、Ca-Mg-Sn系、Ca-Zn-Sn系、Pb-Sn系、Pb-Ba-Ca系等の複合金属石けん系安定剤；バリウム、亜鉛等の金属と、2-エチルヘキサン酸、イソデカン酸、トリアルキル酢酸等の分岐脂肪酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸、ナフテン酸等の脂肪環族酸、石炭酸、安息香酸、サリチル酸、それらの置換誘導体などの芳香族酸といった通常二種以上の有機酸とから誘導される金属塩系安定剤；これら安定剤を石油系炭化水素、アルコール、グリセリン誘導体等の有機溶剤に溶解し、さらに亜リン酸エステル、エポキシ化合物、発色防止剤、透明性改良剤、光安定剤、酸化防止剤、プレートアウト防止剤、滑剤等の安定化助剤を配合してなる金属塩液状安定剤等が挙げられる。

#### 【0062】

その他の安定剤としては、エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化植物油、エポキシ化脂肪酸アルキルエステルなどのエポキシ化合物；リンがアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシ基等で置換され、かつプロピレングリコール等の2価アルコール、ヒドロキノン、ビスフェノールA等の芳香族化合物を有する有機亜リン酸エステル；2,4-ジ-tert-ブチル-3-ヒドロキシトルエン(BHT)や硫黄やメチレン基等で二量体化したビスフェノール等のヒンダードフェノール、サリチル酸エステル、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール等の紫外線吸収剤；ヒンダードアミンまたはニッケル錯塩の光安定剤；カーボンブラック、ルチル型酸化チタン等の紫外線遮蔽剤；トリメロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール等の多価アルコール、 $\beta$ -アミノクロトン酸エステル、2-フェニルインドール、ジフェニルチオ尿素、ジシアンジアミドなどの含窒素化合物；ジアルキルチオジプロピオン酸エステルなどの含硫黄化合物；アセト酢酸エステル、デヒドロ酢酸、 $\beta$ -ジケトンなどのケト化合物；有機珪素化合物；ほう酸エステル；などが挙げられる。

これら安定剤は、単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0063】

充填剤としては、例えば、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム等の炭酸塩；酸化チタン、クレー、タルク、マイカ、シリカ、カーボンブラック、グラファイト、ガラスビーズ、ガラス繊維、カーボン繊維、金属繊維等の無機質系の充填剤；ポリアミド等の有機繊維、シリコン等の有機質系の充填剤；木粉等の天然有機物；などが挙げられる。特に、グラスファイバーやカーボンファイバー等の繊維状補強材を含む繊維強化樹脂組成物は、非常に有用である。

#### 【0064】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、その他、衝撃強度改質剤、加工助剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、耐熱向上剤、離型剤、結晶核剤、流動性改良剤、着色剤、帯電防止剤、導電性



付与剤、界面活性剤、防曇剤、発泡剤、抗菌剤等を添加することができる。

【0065】

衝撃強度改質剤としては、例えば、MBS（メチルメタクリレートブタジエンスチレン樹脂）、ABS、AES、NBR（アクリロニトリルブタジエンゴム）、EVA（エチレン酢酸ビニル共重合体）、塩素化ポリエチレン、アクリルゴム、ポリアルキル（メタ）アクリレート系ゴム系グラフト共重合体、熱可塑性エラストマーなど本発明におけるゴム質重合体（C）以外の耐衝撃改質剤が挙げられる。

加工助剤としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル系共重合体等が挙げられる。

【0066】

可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジウンデシルフタレート、トリオクチルトリメリテート、トリイソオクチルトリメリテート等の芳香族多塩基酸のアルキルエステル；ジブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジシオノニルアジペート、ジブチルアゼレート、ジオクチルアゼレート、ジイソノニルアゼレート等の脂肪酸多塩基酸のアルキルエステル；トリクレジルフォスフェート等のリン酸エステル；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸等の多価カルボン酸と、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール等の多価アルコールとの分子量600～8,000程度の重縮合体の末端を、一価アルコールまたは一価カルボン酸で封止した化合物等のポリエステル系可塑剤；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化トール油脂肪酸-2-エチルヘキシル等のエポキシ系可塑剤；塩素化パラフィン等が挙げられる。

【0067】

滑剤としては、例えば、流動パラフィン、低分子量ポリエチレン等の純炭化水素、ハロゲン化炭化水素、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸、脂肪酸アミド、グリセリド等の脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸の脂肪アルコールエステル（エステルワックス）、金属石けん、脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル、脂肪酸とポリグリコール、ポリグリセロールの部分エステル等のエステル、（メタ）アクリル酸エステル系共重合体等が挙げられる。

耐熱向上剤としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル系共重合体、イミド系共重合体、スチレン-アクリロニトリル系共重合体等が挙げられる。

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、本発明の効果を阻害しない範囲内で他の高分子材料が混入されていてもよい。

【0068】

（熱可塑性樹脂組成物の製造方法）

本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造する方法は、特に制限されない。従来より知られる各種の混合方法を使用でき、通常は、熔融混合法が好ましい。また、必要に応じて少量の溶剤を使用してもよい。混合に使用する装置としては、押出機、バンバリーミキサー、ローラー、ニーダー等が挙げられる。これら装置は、回分的または連続的に運転すればよい。成分の混合順は特に限定されない。

【0069】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の用途は、特に制限されない。例えば、建材、自動車、玩具、文房具などの雑貨、さらには自動車部品、OA機器、家電機器などの耐衝撃性が必要とされる成形品に広く利用できる。

【0070】

本発明の熱可塑性樹脂組成物にあっては、ポリ乳酸系重合体（A）にゴム質重合体（C）を添加することによって、ポリ乳酸系重合体（A）の耐熱性と耐衝撃性を向上させることができる。さらには、ゴム質重合体（C）としてアクリルゴム系グラフト共重合体またはポリオルガノシロキサン/アクリル系複合ゴムグラフト共重合体を使用することによって、ポリ乳酸系重合体（A）の透明性を保つことができ、また、シート・フィルム成形、発泡成形、異型成形、インジェクション成形など、さまざまな成形を容易に可能とするこ

とができる。

#### 【実施例】

##### 【0071】

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

また、本実施例において「部」および「%」は、特に断らない限り「質量部」および「質量%」を意味する。

##### 【0072】

各種評価は以下の方法により行った。

##### (1) 平均粒子径:

ラテックス中のポリオルガノシロキサン<sup>®</sup>の質量平均粒子径、および重合ラテックス中のグラフト共重合体の質量平均粒子径は、大塚電子(株)社製 DLS-700 型を用いた動的光散乱法により求めた。

##### (2) 質量平均分子量測定 (GPC 測定):

乾燥させた試料をテトラヒドロフラン (THF) に 40℃ で 1 時間かけて溶解させた後、室温にて 1 晩静置して、東ソー(株)社製 GPC (HLC-8020)、同社製 GPC 用カラム (TSK-GEL GMHXL×2 本) を用いて以下の条件で質量平均分子量を測定した。ここで、GPC の検量線は同社製単分散ポリスチレンを用いて作成した。

・試料濃度: 0.1 g/dl

・注入量: 0.1 ml

・カラム温度: 40℃

##### 【0073】

##### (3) ペレットの作製:

φ30 mm、L/D=2.8 の同方向二軸押出機を用い、ポリ乳酸系重合体 (A)、アクリル系重合体 (B)、ゴム質重合体 (C)、他の成分を熔融混練し、熱可塑性樹脂組成物ペレットを得た。

##### (4) 評価用試験片の作製:

上記熱可塑性樹脂組成物ペレットを用いて、射出成形法により 10 cm 角の板を成形した。

##### 【0074】

##### (5) シャルピー衝撃強度:

上記熱可塑性樹脂組成物ペレットを用いて、射出成形法により幅 10 mm、高さ 4 mm、長さ 12.7 mm 試験片を成形し、JIS-K-7111 により、23℃ でシャルピー衝撃強度を測定した。

##### (6) 全光線透過率:

上記熱可塑性樹脂組成物ペレットを用いて、射出成形法により 10 cm 角の板を成形し、ASTM D1003 に準じて測定した。

##### (7) ヘイズ:

上記熱可塑性樹脂組成物ペレットを用いて、射出成形法により 10 cm 角の板を成形し、ASTM D1003 に準じて測定した。

##### 【0075】

##### (8) 荷重たわみ温度:

射出成形法により幅 10 mm、高さ 4 mm、長さ 12.7 mm 試験片を用いて、ISO 75 に準じて荷重 1.80 MPa の条件で測定した。

##### (9) メルトフローレート (MFR):

熱可塑性樹脂組成物ペレットの MFR を、ASTM D1238 に準じて荷重 37.3 N、200℃ の条件で測定した。

##### (10) 曲げ応力、曲げ弾性率:

射出成形法により幅 10 mm、高さ 4 mm、長さ 12.7 mm 試験片を用いて、ASTM D-790 に準じて測定した。

## 【0076】

(製造例1) ポリオルガノシロキサン／アクリル系複合ゴムグラフト共重合体 (M-1) の製造:

テトラエトキシシラン2部、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン0.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン97.5部を混合し、シロキサン混合物100部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ0.67部溶解させた蒸留水200部に、シロキサン混合物100部を加え、ホモミキサーにて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより200kg/cm<sup>2</sup>の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンエマルジョンを得た。これをコンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、混合攪拌しながら80℃で5時間加熱した後、20℃で放置し、48時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのエマルジョンのpHを7.0にして、重合を完結しポリオルガノシロキサンを含有するラテックスを得た。得られたポリオルガノシロキサンの重合率は89.1%であり、ポリオルガノシロキサンの平均粒子径は0.19 $\mu$ mであった。

## 【0077】

このポリオルガノシロキサンを含有するラテックスを固形分として35部採取し、攪拌機を備えたセパラブルフラスコに入れ、蒸留水175部を加え、窒素置換をしてから50℃に昇温し、n-ブチルアクリレート78.4部、アリルメタクリレート1.6部およびtert-ブチルヒドロペルオキシド0.3部の混合物を仕込み、30分間攪拌し、この混合物をポリオルガノシロキサンに浸透させた。次いで、硫酸第1鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.3部および蒸留水10部の混合物を仕込み、ラジカル重合を開始させ、その後内温70℃で2時間保持し重合を完了してポリオルガノシロキサン／アクリル系複合ゴムのラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、ポリオルガノシロキサン／アクリル系複合ゴムの平均粒子径を測定したところ0.22 $\mu$ mであった。

## 【0078】

このポリオルガノシロキサン／アクリル系複合ゴムを含有するラテックス中に、メチルメタクリレート10部とtert-ブチルヒドロペルオキシド0.024部との混合物を60℃にて15分間にわたり滴下し、その後、60℃で2時間保持し、ポリオルガノシロキサン／アクリル系複合ゴムへのグラフト重合を完了した。メチルメタクリレートの重合率は、97.1%であった。グラフト共重合体 (M-1) の平均粒径は0.23 $\mu$ mであった。得られたグラフト共重合体 (M-1) を含有するラテックスを40℃で濃度5%の塩化カルシウム水溶液に、ラテックスと水溶液の比率が1:2となるように添加し、その後、90℃まで昇温してグラフト共重合体 (M-1) を凝固させ、水により洗浄を繰り返した後、固形分を分離して80℃で24時間乾燥し、ポリオルガノシロキサン／アクリルゴム系複合ゴムグラフト共重合体 (M-1) の粉体を得た。

## 【0079】

(製造例2) ポリオルガノシロキサン／アクリルゴム系複合ゴムグラフト共重合体 (M-2) の製造:

テトラエトキシシラン2部、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン0.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン97.5部を混合し、シロキサン混合物100部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ0.67部を溶解した蒸留水200部に上記混合シロキサン100部を加え、ホモミキサーにて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより200kg/cm<sup>2</sup>の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液をコンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、混合攪拌しながら80℃で5時間加熱した後20℃で放置し、48時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを7.0に中和し、重合を完結しポリオルガノシロキサンラテックス (以下このラテックスをPDMS-1と称する。) を得た。得られたポリオルガノシロキサンの重合率は89.1%であり、ポリオルガノシロキサンの平均粒子径は0.19

$\mu\text{m}$ であった。

【0080】

このPDMS-1を固形分として35部採取し、攪拌機を備えたセパラブルフラスコに入れ、蒸留水175部を加え、窒素置換をしてから50℃に昇温し、*n*-ブチルアクリレート78.4部、アリルメタクリレート1.6部および*tert*-ブチルヒドロペルオキシド0.3部の混合液を仕込み30分間攪拌し、この混合液をポリオルガノシロキサン粒子に浸透させた。次いで、硫酸第一鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.3部および蒸留水10部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後内温70℃で2時間保持し重合を完了してポリオルガノシロキサン/アクリル系複合ゴムのラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、ポリオルガノシロキサン/アクリル系複合ゴムの平均粒子径を測定したところ0.22 $\mu\text{m}$ であった。

【0081】

このポリオルガノシロキサン/アクリル系複合ゴムを含有するラテックス中に、グリシジルメタクリレート3部とメチルメタクリレート7部の単量体混合物と、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド0.024部との混合液を60℃にて15分間にわたり滴下し、その後60℃で2時間保持し、ポリオルガノシロキサン/アクリル系複合ゴムへのグラフト重合を完了した。グリシジルメタクリレートの重合率は、98.5%であった。グラフト共重合体(M-2)の平均粒径は0.24 $\mu\text{m}$ であった。得られたグラフト共重合体(M-2)を含有するラテックスを40℃で濃度5%の塩化カルシウム水溶液に、ラテックスと水溶液の比率が1:2となるように添加し、その後、90℃まで昇温してグラフト共重合体(M-2)を凝固させ、水により洗浄を繰り返した後、固形分を分離し、80℃で24時間乾燥し、ポリオルガノシロキサン/アクリル系複合ゴムグラフト共重合体(M-2)の乾粉を得た。

【0082】

(製造例3) ポリオルガノシロキサン/アクリルゴム系複合ゴムグラフト共重合体(M-3)の製造:

製造例1におけるグラフト重合の際に使用したメチルメタクリレート10部の代わりに、アクリロニトリル7.5部、スチレン2.5部を使用した以外は、製造例1と同様にポリオルガノシロキサン/アクリル系複合ゴムグラフト共重合体(M-3)の乾粉を得た。

【0083】

(製造例4) ブタジエン系グラフト共重合体(M-4)の製造:

第一単量体混合物として以下の物質を70Lオートクレーブに仕込み、昇温して43℃になったときにレドックス系開始剤をオートクレーブ内に添加して単量体の重合を開始した後、さらに60℃まで昇温した。

第一単量体: 1, 3-ブタジエン100部、*t*-ドデシルメルカプタン0.4部、ロジン酸カリウム0.75部、オレイン酸カリウム0.75部、ジイソプロピルベンゼンパーオキシド0.24部、脱イオン水70部。

レドックス系開始剤: 硫酸第一鉄0.003部、デキストローズ0.3部、ピロリン酸ナトリウム0.3部、脱イオン水5部。

重合開始から8時間反応させて、ブタジエン系ゴム重合体ラテックス(r-1)を得た。得られたブタジエン系ゴム重合体ラテックス(r-1)の粒子径は90nmであった。

【0084】

ブタジエン系ゴム重合体ラテックス(r-1)75部(固形分)に対し、メチルメタクリレート-*n*-ブチルアクリレート共重合体を固形分として2部添加し、室温にて30分攪拌することによって肥大化させ、その後オレイン酸カリウム1.5部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.6部をフラスコ内に仕込み、内温を70℃に保持して、メチルメタクリレート13部、*n*-ブチルアクリレート2部およびクメンハイドロキシパーオキシド0.03部の混合物を1時間かけて滴下した後1時間保持した(第1段目)。

その後、第1段目で得られた重合体の存在下で、第2段目としてスチレン17部およびクメンハイドロキシパーオキサイド0.034部の混合物を1時間かけて滴下した後3時間保持した。

#### 【0085】

しかる後、第1段目および第2段目で得られた重合体の存在下で、第3段目としてメチルメタクリレート3部およびクメンハイドロキシパーオキサイド0.003部の混合物を0.5時間かけて滴下した後1時間保持してから重合を終了してグラフト共重合体(M-4)のラテックスを得た。

グラフト共重合体(M-4)を含有するラテックスにブチル化ハイドロキシトルエン0.5部を添加した後、0.2%硫酸水溶液を添加して、グラフト共重合体(M-4)を凝析させ、90℃で熱処理固化した。その後凝固物を温水で洗浄し、さらに乾燥してブタジエン系グラフト共重合体(M-4)を得た。

#### 【0086】

(製造例5) アクリル系ゴムグラフト共重合体(M-5)の製造:

2-エチルヘキシルアクリレート99.5部、アリルメタクリレート0.5部を混合し、(メタ)アクリレート単量体混合物100部を得た。アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムとして、花王株式会社から市販されている登録商標ペレックスSSLを固形分として1部溶解した蒸留水195部に上記(メタ)アクリレート単量体混合物100部を加え、ホモミキサーにて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより30MPaの圧力で乳化、分散させ、(メタ)アクリレートエマルジョンを得た。このエマルジョンをコンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、窒素置換および混合攪拌しながら加熱し、50℃になった時にtert-ブチルヒドロペルオキシド0.5部を添加した後50℃に昇温し、硫酸第1鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.26部および蒸留水5部の混合液を投入後、5時間放置し、重合を完結しアクリルゴム(AR1)成分ラテックスを得た。

得られたアクリルゴム(AR1)成分ラテックスの重合率は99.9%であった。さらに得られたラテックスにペレックスSSLを固形分として0.7部追加した。

#### 【0087】

上記アクリルゴム(AR1)成分ラテックスを、アリルメタクリレート単位を含むポリ2-エチルヘキシルアクリレートの固形分量として10部となるように採取し、攪拌機を備えたセパラブルフラスコに入れ、系内の蒸留水量が195部となるように蒸留水を追加した。この時、ペレックスSSLはこのラテックス中に固形分として0.8部存在することになる。次いで、アクリルゴム(AR2)成分を構成するアリルメタクリレート2.0%を含むn-ブチルアクリレート78部、およびtert-ブチルヒドロペルオキシド0.32部の混合液を仕込み10分間攪拌し、この混合液をアクリルゴム(AR1)成分粒子に浸透させた。さらに10分間攪拌した後、窒素置換を行い、系内を50℃に昇温し、硫酸第1鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.26部および蒸留水5部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後内温70℃で2時間保持し重合を完了してアクリルゴム(AR1)成分およびアクリルゴム(AR2)成分からなるポリアルキル(メタ)アクリレート系複合ゴムのラテックス(ARL1)を得た。

#### 【0088】

このポリアルキル(メタ)アクリレート系複合ゴムラテックス(ARL1)に、tert-ブチルヒドロペルオキシド0.06部とメチルメタクリレート12部との混合液を70℃にて15分間にわたり滴下し、その後70℃で4時間保持し、ポリアルキル(メタ)アクリレート系複合ゴムへのグラフト重合を完了した。メチルメタクリレートの重合率は、99.4%であった。得られたアクリル系ゴムグラフト共重合体(M-5)のラテックスを酢酸カルシウム1.5%の熱水200部中に滴下し、グラフト共重合体(M-5)を凝固、分離し洗浄した後75℃で16時間乾燥し、粉末状のアクリル系ゴムグラフト共重

合体 (M-5) を得た。

#### 【0089】

(製造例 6) アクリル系ゴムグラフト共重合体 (M-6) の製造:

アリルメタクリレート を 1% 含む *n*-ブチルアクリレート 1.275 部、および *tert*-ブチルヒドロペルオキシド 0.051 部を混合し予め窒素置換したものを、コンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコ中で混合攪拌しながら窒素置換をしたアルケニル琥珀酸ジカリウムを 0.08 部溶解した蒸留水 128 部に仕込んだ。その後 60℃ に昇温し、硫酸第 1 鉄 0.002 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.006 部、ロンガリット 0.26 部および蒸留水 10 部の混合液を仕込み、1 時間放置し、乳化重合を完了し、ポリ (メタ) アクリレートのラテックスのシード粒子を得た。このポリ (メタ) アクリレートのラテックスの重合率は 99.8% であった。

#### 【0090】

次いで上記ポリ (メタ) アクリレートのラテックスのシード粒子に、別々に用意したアルケニル琥珀酸ジカリウム 1.02 部と蒸留水 16 部との混合液、およびアリルメタクリレート を 1% 含む *n*-ブチルアクリレート 83.725 部および *tert*-ブチルヒドロペルオキシド 0.33 部の (メタ) アクリレート混合液を同時に 3 時間にわたり滴下後、1 時間保持し、滴下重合を完了して、ゴム成分 (AR3) のラテックスを得た。

このラテックスを一部採取し、ゴムの平均粒子径を測定したところ 0.12  $\mu\text{m}$  であった。また、粒子径分布を粒度分布測定装置 CHDF-2000 型 (MATEC APPLIED SCIENCE 社製) で測定した結果、0.05~0.15  $\mu\text{m}$  の範囲内にある粒子は、ゴム成分 (AR3) 全体の 95% であった。

#### 【0091】

このゴム成分 (AR3) のラテックス 85 部に、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド 0.075 部とメチルメタクリレート 15 部との混合液を 60℃ にて 15 分間にわたり滴下し、その後 70℃ で 2 時間保持し、ゴム成分へのグラフト重合を完了した。メチルメタクリレートの重合率は、99.4% であった。得られたグラフト共重合体 (M-6) のラテックスを硫酸 1.5% の熱水 200 部中に滴下し、グラフト共重合体 (M-6) を凝固、分離し洗浄した後 75℃ で 16 時間乾燥し、粉末状のアクリル系ゴムグラフト共重合体 (M-6) を得た。

#### 【0092】

(製造例 7) アクリル系ゴムグラフト共重合体 (M-7) の製造:

アリルメタクリレート を 1% 含む *n*-ブチルアクリレート 1.275 部、および *tert*-ブチルヒドロペルオキシド 0.051 部を混合し予め窒素置換したものを、コンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコ中で混合攪拌しながら窒素置換をした、アルケニル琥珀酸ジカリウムを 0.08 部溶解した蒸留水 128 部に仕込んだ。その後 60℃ に昇温し、硫酸第 1 鉄 0.002 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.006 部、ロンガリット 0.26 部および蒸留水 10 部の混合液を仕込み、1 時間放置し、乳化重合を完了し、ポリ (メタ) アクリレートのラテックスのシード粒子を得た。このポリ (メタ) アクリレートのラテックスの重合率は 99.8% であった。

#### 【0093】

次いで上記ポリ (メタ) アクリレートのラテックスのシード粒子に、アルケニル琥珀酸ジカリウムを 0.34 部と蒸留水 5 部との混合液を添加し、アリルメタクリレート を 1% 含む *n*-ブチルアクリレート 83.725 部および *tert*-ブチルヒドロペルオキシド 0.33 部の (メタ) アクリレート混合液を、3 時間で滴下し終わるように滴下した。滴下開始 1 時間後に、アルケニル琥珀酸ジカリウムを 0.34 部と蒸留水 5 部との混合液を添加した。上記 (メタ) アクリレート混合液滴下開始 2 時間で、さらにアルケニル琥珀酸ジカリウム 0.34 部と蒸留水 5 部との混合液を添加した。上記 (メタ) アクリレート混合液は 3 時間で滴下を終了し、その後 1 時間保持し滴下重合を完了してゴム成分 (AR4) のラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、ゴムの平均粒子径を測定したところ 0.11  $\mu\text{m}$  であった。また、0.05~0.15  $\mu\text{m}$  の範囲内にある粒子は、ゴム成

分 (A R 4) 全体の 8 7 % であった。

【0 0 9 4】

このゴム成分 (A R 4) のラテックスに、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド 0. 0 7 5 部とメチルメタクリレート 1 5 部との混合液を 6 0 °C にて 1 5 分間にわたり滴下し、その後 7 0 °C で 2 時間保持し、ゴム成分へのグラフト重合を完了した。メチルメタクリレートの重合率は、9 9. 7 % であった。得られたグラフト共重合体 (M-7) のラテックスを硫酸 1. 5 % の熱水 2 0 0 部中に滴下し、グラフト共重合体 (M-7) を凝固、分離し洗浄した後 7 5 °C で 1 6 時間乾燥し、粉末状のアクリル系ゴムグラフト共重合体 (M-7) を得た。

【0 0 9 5】

(製造例 8) アクリル系ゴムグラフト共重合体 (M-8) の製造:

製造例 6 において、7 0 部のゴム成分 (A R 3) に、ビニル系単量体であるメチルメタクリレート 3 0 部をグラフト重合させた以外は、製造例 6 と同様の操作を行い、平均粒子径 0. 1 2  $\mu$ m のゴム成分を含むグラフト共重合体 (M-8) を得た。

【0 0 9 6】

(製造例 9) アクリル系ゴムグラフト共重合体 (M-9) の製造:

製造例 7 におけるシード粒子の合成の際に使用した *n*-ブチルアクリレートを、*n*-ブチルアクリレート (B A) および 2-エチルヘキシルアクリレート (2-E H A と略記) 混合物 (質量比で B A / 2-E H A = 8 0 / 2 0) に変更し、乳化剤、水、モノマー類を混合してホモキサー 1 0 0 0 0 r p m で処理した以外は、製造例 7 と同様の操作を行い、ゴム成分の平均粒子径 0. 1 3  $\mu$ m、0. 0 5 ~ 0. 1 5  $\mu$ m の範囲内にある粒子は、ゴム成分全体の 9 1 % であるアクリル系ゴムグラフト共重合体 (M-9) を得た。

【0 0 9 7】

(製造例 1 0) アクリル系ゴムグラフト共重合体 (M-1 0) の製造:

製造例 7 におけるシード粒子の合成の際に使用した *n*-ブチルアクリレートを、*n*-ブチルアクリレート (B A) および 2-エチルヘキシルアクリレート (2-E H A と略記) 混合物 (質量比で B A / 2-E H A = 5 0 / 5 0) に変更し、乳化剤、水、モノマー類を混合してホモキサー 1 0 0 0 0 r p m で処理した以外は、製造例 7 と同様の操作を行い、ゴム成分の平均粒子径 0. 1 3  $\mu$ m、0. 0 5 ~ 0. 1 5  $\mu$ m の範囲内にある粒子は、ゴム成分全体の 9 1 % であるアクリル系ゴムグラフト共重合体 (M-1 0) を得た。

【0 0 9 8】

(製造例 1 1) アクリル系ゴムグラフト共重合体 (M-1 1) の製造:

2-エチルヘキシルアクリレート 1 0 0 部と、2-エチルヘキシルアクリレート量に対して 1. 0 質量% に相当する量のアリルメタクリレートとからなる混合物を、ラウリル硫酸ナトリウムを 0. 8 部溶解した蒸留水 1 9 5 部に加え、ホモキサーにて 1 0, 0 0 0 r p m で予備攪拌し、さらにホモジナイザーにより 3 0 M P a の圧力で乳化、分散させ、(メタ) アクリレートエマルジョンを得た。

このエマルジョンを、コンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、窒素置換および混合攪拌しながら加熱し、5 0 °C になった時にターシャリブチルヒドロパーオキシド 0. 5 部を添加した。その後、5 0 °C に昇温し、硫酸第 1 鉄 0. 0 0 2 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0. 0 0 6 部、ロンガリット 0. 2 6 部および蒸留水 5 部の混合液を投入し、5 時間保持して、1 段目の重合工程を完了して、アクリルゴム (A R 5) のラテックスを得た。

【0 0 9 9】

このアクリルゴム (A R 5) のラテックスに、ターシャリブチルヒドロパーオキシド 0. 0 6 部と、メチルメタクリレート 1 3 部およびブチルアクリレート 2. 0 部との混合液を 7 0 °C にて 1 5 分間にわたり滴下し、その後 7 0 °C で 4 時間保持し、グラフト重合を完了し、アクリル系ゴムグラフト共重合体 (A R L 7) のラテックスを得た。このグラフト共重合体のラテックスを、塩化カルシウム 1. 5 質量% を溶解した熱水 2 0 0 部中に滴下し、アクリル系ゴムグラフト共重合体 (A R L 7) を凝固、分離し、洗浄し、7 5 °C

で16時間乾燥し、粉末状のアクリルゴム系グラフト共重合体(M-11)を得た。

【0100】

[実施例1~29、比較例1~18]

ポリ乳酸系重合体(A)としてレイシアH-100(三井化学製)、レイシアH-400(三井化学製)用い、アクリル系重合体(B)としてアクリペットVH(三菱レイヨン(株)製、メチルメタクリレート(MMA)-メチルアクリレート(MA)共重合体、質量平均分子量(GPC測定)=6万)、アクリペットMF(三菱レイヨン(株)製、メチルメタクリレート-メチルアクリレート共重合体、質量平均分子量(GPC測定)=10万)、アクリペットUT-100(三菱レイヨン(株)製)を用い、ゴム質重合体(C)としてグラフト共重合体(M-1)~(M-11)を用い、生分解性強化剤として大日本インキ化学工業株式会社の「プラメートPD-150」を用いて、表1~表5に示す割合でハンドブレンドした後、同方向二軸押出機(池貝社製PCM30-28.5)を用いて、バレル温度200℃、スクリュウ回転数150rpmにて溶融混練することによってペレット状に賦型した後、これを用いて評価用試験片を作製し、各評価に供した。結果を表1~表5に示す。

【0101】



【表 1】

	単位	実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
レイシアH-100	部	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
レイシアH-400	部										
アクリペットVH	部	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
アクリペットMF	部										
アクリペットUT-100	部										
M-1	部	15									
M-2	部		15								
M-3	部			15							
M-4	部				15						
M-5	部					5	10	15			
M-6	部								15		
M-7	部									15	
M-8	部										15
M-9	部										
M-10	部										
M-11	部										
プラメートPD-150	部										
シャルピー衝撃強度	KJ/m <sup>2</sup>	20.2	10.3	10.2	22.2	2.7	4.1	5.5	2.9	3.0	2.8
全光線透過率	%	63.0	60.8	54.0	35.5	91.1	88.7	85.2	83.7	83.0	82.7
ヘイズ	%	69.9	77.8	83.0	89.5	7.6	10.1	14.6	8.4	9.8	7.1
荷重たわみ温度	°C	61.9	62.0	62.0	62.3	63.7	62.8	61.6	61.8	61.5	61.4
メルトフローレート	g/10分	2.0	1.9	1.6	1.5	2.5	2.8	3.2	2.1	2.2	2.6
曲げ応力	MPa	79.1	80.5	84.4	79.2	102.0	92.0	82.0	82.3	82.0	88.7
曲げ弾性率	MPa	2800	2780	2910	2725	3310	3045	2760	2800	2800	2850

【0102】

【表 2】

	単位	実施例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
レイシアH-100	部	50	50	50	50	50	20	20	5	5	80
レイシアH-400	部										
アクリペットVH	部	50	50	50	50	50	80	80	95	95	20
アクリペットMF	部										
アクリペットUT-100	部										
M-1	部										
M-2	部										
M-3	部										
M-4	部										
M-5	部						15		15		15
M-6	部										
M-7	部										
M-8	部										
M-9	部	15									
M-10	部		15								
M-11	部			5	10	15		15		15	
プラメートPD-150	部										
シヤルピー衝撃強度	KJ/m <sup>2</sup>	3.0	3.1	2.3	3.1	5.4	3.9	4.0	3.2	3.4	5.3
全光線透過率	%	84.1	85.4	92.0	91.5	91.1	89.0	88.7	92.0	91.8	78.2
ヘイズ	%	15.0	12.9	6.4	9.0	13.8	8.0	9.1	6.2	5.8	30.2
荷重たわみ温度	°C	61.4	61.7	64.0	62.7	61.7	88.1	88.4	98.0	97.5	58.0
メルトフローレート	g/10分	2.8	3.1	2.8	3.1	3.2	0.2	2.0	0.1	0.1	8.9
曲げ応力	MPa	82.5	82.2	101.0	91.8	82.5	95.2	94.0	115.0	116.7	75.8
曲げ弾性率	MPa	2750	2790	3300	3030	2810	3050	3061	3330	3380	2715

【0103】

【表 3】

	単位	実施例										
		21	22	23	24	25	26	27	28	29		
レイシアH-100	部	80	95	95	50	50			50	50		
レイシアH-400	部						50	50				
アクリペットVH	部	20	5	5			50	50	50			
アクリペットMF	部				50	50						
アクリペットUT-100	部									50		
M-1	部								10	15		
M-2	部											
M-3	部											
M-4	部											
M-5	部		15		15		15					
M-6	部											
M-7	部											
M-8	部											
M-9	部											
M-10	部											
M-11	部	15		15		15		15		15		
プラメートPD-150	部								5			
シャルピー衝撃強度	KJ/m <sup>2</sup>	5.1	5.1	4.9	5.5	5.4	5.3	5.4	10.4	23.1		
全光線透過率	%	80.0	70.9	71.2	86.1	91.5	85.7	91.0	70.2	71.4		
ヘイズ	%	28.8	59.8	60.0	13.9	13.0	14.1	13.5	50.5	59.9		
荷重たわみ温度	°C	58.2	53.8	54.0	59.7	61.0	61.1	61.4	61.4	83.8		
メルトフローレート	g/10分	9.4	12.7	13.0	5.2	6.0	0.5	0.6	2.2	1.8		
曲げ応力	MPa	76.1	70.3	70.0	81.0	82.8	82.0	82.4	83.3	82.3		
曲げ弾性率	MPa	2755	2670	2665	2670	2890	2770	2700	3000	2830		

【0104】

【表 4】

	(単位)	比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
レイシアH-100	部	100	100	100	100	100	100	100	100	100
レイシアH-400	部									
アクリペットVH	部									
アクリペットMF	部									
M-1	部	15								
M-2	部		15							
M-3	部			15						
M-4	部				15					
M-5	部					15				
M-6	部						15			
M-7	部							15		
M-8	部								15	
M-9	部									15
M-10	部									
M-11	部									
プラメートPD-150	部									
シャルピー衝撃強度	KJ/m <sup>2</sup>	23.4	17.9	9.6	47.4	5.2	4.0	4.7	3.5	3.5
全光線透過率	%	70.3	67.0	45.4	22.1	69.3	75.5	75.6	76.3	70.6
ヘイズ	%	44.0	48.2	89.7	89.3	60.6	44.8	46.2	42.9	47.1
荷重たわみ温度	°C	52.6	53.0	53.1	52.5	52.5	52.3	52.4	54.0	52.6
曲げ応力	MPa	67.7	68.0	67.4	65.7	69.9	68.4	68.5	69.9	69.4
曲げ弾性率	MPa	2650	2600	2630	2525	2630	2630	2650	2700	2610

【0105】

【表 5】

	(単位)	比較例									
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	
レイシアH-100	部	100	100			50	50			50	
レイシアH-400	部			100	100			50	50		
アクリペットVH	部					50		50		50	
アクリペットMF	部						50		50		
M-1	部			15							
M-2	部										
M-3	部										
M-4	部				15						
M-5	部										
M-6	部										
M-7	部										
M-8	部										
M-9	部										
M-10	部	15									
M-11	部		15							15	
プラメートPD-150	部										
シャルピー衝撃強度	KJ/m <sup>2</sup>	4.0	5.2	25.0	51.5	1.7	1.8	1.7	1.6	2.5	
全光線透過率	%	72.1	70.7	70.0	21.8	92.7	92.0	92.0	91.5	91.1	
ヘイズ	%	46.7	63.6	43.5	89.0	5.4	6.0	5.7	6.1	7.6	
荷重たわみ温度	℃	52.9	52.3	53.0	52.0	64.4	63.8	64.4	64.0	60.7	
曲げ応力	MPa	68.6	69.8	68.1	65.6	112.0	110.0	112.2	109.0	96.2	
曲げ弾性率	MPa	2600	2650	2600	2540	3620	3600	3640	3635	3240	

## 【産業上の利用可能性】

## 【0106】

本発明によれば、ポリ乳酸系重合体の透明性を維持しつつ、ポリ乳酸系重合体の耐熱性と耐衝撃性を向上させた熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。よって、ポリ乳酸系重合体を、従来の透明ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどの石油系汎用プラスチックの代替品として用いることが可能となり、建材、自動車、玩具、文房具などの雑貨、さらには自動車部品、OA機器、家電機器などの耐衝撃性が必要とされる成形品に広く利用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリ乳酸系重合体の透明性を生かしつつ、耐熱性と耐衝撃性を兼ね備えた、ポリ乳酸系重合体を含む熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリ乳酸系重合体（A）と、メチルメタクリレート単量体単位を有するアクリル系重合体（B）と、ゴム質重合体（C）とを含有し、ポリ乳酸系重合体（A）とアクリル系重合体（B）との組成比が1／99～99／1（質量比）である熱可塑性樹脂組成物。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 6 2 3 8 7
受付番号	5 0 4 0 0 3 6 8 7 7 0
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 3 月 8 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000006035
【住所又は居所】	東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号
【氏名又は名称】	三菱レイヨン株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100064908
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所
----------	----------------------------------

【氏名又は名称】	志賀 正武
----------	-------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所
----------	----------------------------------

【氏名又は名称】	高橋 詔男
----------	-------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所
----------	----------------------------------

【氏名又は名称】	渡邊 隆
----------	------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所
----------	----------------------------------

【氏名又は名称】	青山 正和
----------	-------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所
----------	----------------------------------

【氏名又は名称】	鈴木 三義
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【住所又は居所】 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特  
許事務所

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【住所又は居所】 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特  
許事務所

【氏名又は名称】 村山 靖彦



特願 2 0 0 4 - 0 6 2 3 8 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 0 3 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

氏 名

三菱レイヨン株式会社